

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-165341

⑪ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月17日

G 11 B 7/24  
B 41 M 5/26

B 8120-5D

8910-2H B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 発明の名称 情報記録媒体

⑯ 特 願 平1-303265

⑰ 出 願 平1(1989)11月24日

⑱ 発 明 者 井 手 由 紀 雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑱ 発 明 者 針 谷 真 人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑱ 発 明 者 山 田 勝 幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑱ 発 明 者 岩 崎 博 子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 小 松 秀 岳 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

情報記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 基板上に設けられた記録層が、インジウム(In)とリン(P)を主成分とした層と亜鉛(Zn)とテルル(Te)を主成分とした層とが交互に各一層以上積層している積層体であることを特徴とする情報記録媒体。
- (2) 記録層が、InPとZnTeとが交互に各一層以上積層している積層体であることを特徴とする請求項(1)記載の情報記録媒体。
- (3) 積層体である記録層中に形成される各界面近傍において、界面で接する両層の構成元素が界面を横切る方向に連続的な濃度分布をしていることを特徴とする請求項(1)又は(2)記載の情報記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は情報記録媒体、特に相変化型情報記

録媒体であって、光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、且つ書き換えが可能である情報記録媒体に関するものであり、光メモリー関連機器に應用される。

## 〔従来の技術〕

電磁波特にレーザービームの照射により情報の記録、再生および消去が可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非晶質相間或いは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化型記録媒体が良く知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系も単純であるために最近その研究開発が活発になっている。

その代表的な材料例として、USP 3,530,441に開示されているようにGe-Te、Ge-Te-Sb-S、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-Se、In-Te、Se-Te、Se-As等いわゆるカルコゲン系合金材料が挙げられる。又、安定性、高速結

晶化等の向上を目的にGe-Te系にAu(特開昭61-219692)、Sn及びAu(特開昭61-270190)、Pd(特開昭62-19490)等を添加した材料の提案や、記録/消去の繰返し性能向上を目的にGe-Te-Se-Sbの組成比を特定した材料(特開昭62-73438)の提案等もなされている。

しかし、そのいずれもが相変化型書き換え可能光メモリ媒体として要求される諸特性のすべてを満足し得るものとはいえない。特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、並びに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

中でもレーザー照射時間が100nsec以下という条件下で媒体面でのレーザー書き込みパワーについては、現在までの報告例のいずれもが、15mW程度以上のパワーを必要としており、転送速度向上のため大きな障壁となっている。又、記録、消去のくり返し時に発生する熱により記録層、耐熱保護層等が損傷を受け、特性劣化を

(Pw)が10mW以下になれば、原価の安い、高信頼性の半導体レーザーを使用できる。そのためには、記録材料の融点は800℃以下、好適には500℃以下であることが望ましい。しかし、融点が低い相変化材料はTeに代表されるように、結晶化し易く、非晶質部(記録部)の安定性に欠ける傾向がある。

本発明は上記両問題点を同時に満足し得る記録層用材料としてインジウム(In)、リン(P)、カドミウム(Zn)又は亜鉛(Zn)及びテルル(Te)からなる四元系化合物が有用な材料(特願平1-229239号)であることを発見したことに基づいたものである。

しかしながら、四元系になると例えばスパッタ法による成膜の際、ターゲットの組成ずれ、スパッタ条件のバラツキ等に起因する膜組成及び組成分布の乱れが生じ易く、その制御が難しくなる。

本発明者は更に検討を重ねた結果、基板上に設けられた記録層として、InとPを主成分と

きたすため、繰返し性能向上に対しても大きな障害となっている。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は、上記従来技術に比較して下記の点を改良した情報記録媒体を提供しようとするものである。

- (1) レーザー書き込み(記録)感度の向上、
- (2) 消去感度の向上、
- (3) 記録-消去のくり返し性能向上、

[課題を解決するための手段]

結晶-非晶質間相転移を利用した相変化型書き換え可能光メモリ媒体において、記録(非晶質化)感度向上のために記録層材料に要求される大きな要素は、光吸収能と融点である。

特に融点が高い材料では溶融-急冷により非晶質化するのに必要とされるレーザーパワーが必然的に大きくなり、高感度化が困難なばかりでなく繰返し性能も改善が難しい。

レーザー照射時間100nsec以下の高速記録時にレーザー書き込みに必要な媒体面への入力

した層とZnとTeを主成分とした層とを交互に各1層以上積層したものを用いることによって上記課題を満足し得ることを見出した。

InとP及びZnとTeの原子比は特に限定されるものではないが、検討結果ではInP(即ちIn/P=1/1)及びZnTeを用いた場合が総合的に優れた結果が得られた。

例えばInPとZnTeを多元スパッタ装置等により、積層した膜に半導体レーザーによる光照射や、熱処理等を施すと、両者界面近傍で両者構成元素の相互拡散が生じ、InPとZnTeがほぼ50対50(モル比)になる領域を形成せしめることができる。

そのような領域は融点が500℃以下になることが相図(第1図)より推定される。

又、界面に形成される該領域の厚さは数10Å程度と推定されるため、レーザー光吸収時に発生する熱により相変化(結晶→非晶等)を起こす速度は極めて速い。

即ち高感度記録・消去が期待される。

相変化前後の光学的（反射率、透過率）コントラストを向上させるためには、両者の積層回数を各2回以上好ましくは3回以上とした方がよい。

InPとZnTeの光学的バンド幅 (Eg,opt) は各々1.3eVと2.39eVであるため、例えば830nmのLD光を照射した場合、InP層での光吸収能が大きくなる。

各層の膜厚はこのような光学的性質及び熱的性質を考慮して決定される。

本発明で用いられる基板は通常ガラス、セラミックスあるいは樹脂であり、樹脂基板が成型性、コスト等の点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられるが、加工性、光学特性等の点でポリ

カーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。また、基板の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であっても良い。

耐熱性保護層の材料としては、SiO、SiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>等の金属酸化物、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN、TiN、BN、ZrN等の窒化物、SiC、TaC、B<sub>4</sub>C、WC、TiC、ZrC等の炭化物やダイヤモンド状カーボン或いはそれらの混合物が挙げられる。また、必要に応じて不純物を含んでいてもよい。このような耐熱性保護層は各種気相成膜法、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。

耐熱性保護層の膜厚としては200～5000Å、好適には500～3000Åとするのが良い。200Åより薄くなると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなり、逆に5000Åより厚くなると、感

度低下を来したり、界面剥離を生じ易くなる。また、必要に応じて保護層を多層化することもできる。

記録層の成膜法としては真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法、CVD法、イオンプレーティング法等の各種気相成膜法が利用できる。

積層された各層の膜厚は10～2000Å、好適には50～1000Åであり、記録層全層の膜厚としては200～10,000Å、好適には500～3000Å、最適には700～2000Åである。

更に必要に応じて反射層や放熱層、光吸収層等の種々の補助層を設けることも可能である。

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明する。

#### [実施例]

厚さ1.2mmの耐熱性ガラス基板（バリウム珪酸ガラス）上に多元rfマグネトロンスパッタ装置により下記のような多層記録層を積層し、原理確認を実施した。

基板/ZnTe(200Å)/InP(200Å)/ZnTe(200Å)/InP(200Å)/ZnTe(200Å)/InP(200Å)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(1000Å)

この例ではZnTeとInPを交互に各3層ずつ積層し、両者の界面を5つ形成させたことになる。

この状態でも各界面での相互拡散は生じているものと思われるが、界面での相互拡散を助長し、安定化（初期化）させるため450℃での熱処理を1時間施した。

その後静的レーザー記録評価装置を用い、波長830nm、スポット径約2μmのレーザー光を、その照射出力と照射時間を変化させながら照射し、記録膜の記録・消去状態を光学顕微鏡により観察した。

その結果、本記録膜は8mW×100nsecでの記録と5mW×100nsecでの消去が可能であることを確認した。

本実施例では溝のないガラス基板上の記録膜

について原理確認を行ったため、初期化を熱処理により実施した。

実際に案内溝付のガラス又はプラスチック基板を用いる場合は、適当な条件下でレーザー光照射による初期化処理を施し得ることは言うまでもない。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の効果を要約すると下記のとおりである。

- (1) 相転移層 (InP ZnTe) を InP と ZnTe の界面近傍に形成せしめるため、転移速度即ち記録・消去感度が大幅に向上する。
- (2) 必要レーザーパワーを低くできるため、市販の安い、安定した半導体レーザーを使用できる。
- (3) レーザー照射部の温度を低く抑えることが可能のため、熱損傷による特性劣化を低減できる。

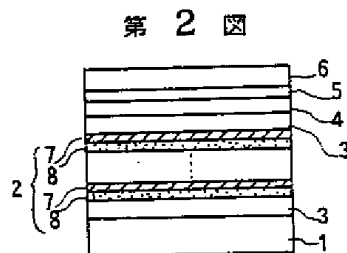
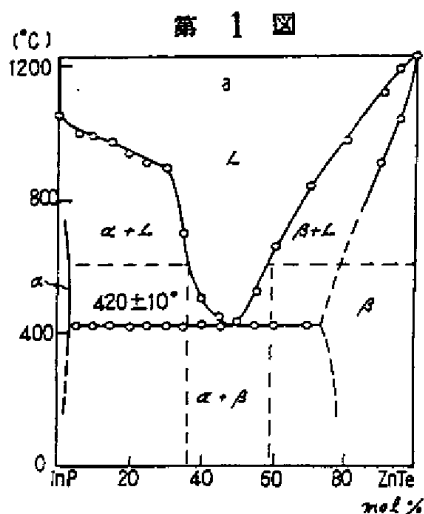
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は InP-ZnTe 系の状態図、

第2図は本発明の情報記録媒体の一例の層構成を説明するための断面の模式図である。

- 1…基板、 2…記録層、 3…耐熱性保護層、  
4…反射層、 5…接着層、 6…環境保護層、  
7…InP層、 8…ZnTe層。

特許出願人 株式会社リコー  
代理人 弁理士 小松 秀 岳  
代理人 弁理士 旭 宏  
代理人 弁理士 加々美 紀雄



**DERWENT-ACC-NO:** 1991-255759**DERWENT-WEEK:** 199135*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Information recording medium with  
improved sensitivity has  
reciprocal recording layer  
laminate of indium-phosphorus  
layer(s) and zinc-tellurium layer  
(s)

**INVENTOR:** HARIGAI M; IDE Y ; IWASAKI H ; YAMADA K**PATENT-ASSIGNEE:** RICOH KK[RICO]**PRIORITY-DATA:** 1989JP-303265 (November 24, 1989)**PATENT-FAMILY:**

| <b>PUB-NO</b> | <b>PUB-DATE</b> | <b>LANGUAGE</b> |
|---------------|-----------------|-----------------|
| JP 03165341 A | July 17, 1991   | JA              |

**APPLICATION-DATA:**

| <b>PUB-NO</b>   | <b>APPL-<br/>DESCRIPTOR</b> | <b>APPL-NO</b>    | <b>APPL-DATE</b>     |
|-----------------|-----------------------------|-------------------|----------------------|
| JP<br>03165341A | N/A                         | 1989JP-<br>303265 | November<br>24, 1989 |

**INT-CL-CURRENT:**

| <b>TYPE</b> | <b>IPC DATE</b> |
|-------------|-----------------|
|-------------|-----------------|

|      |                   |
|------|-------------------|
| CIPP | B41M5/26 20060101 |
| CIPS | G11B7/24 20060101 |

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 03165341 A

**BASIC-ABSTRACT:**

The medium has a reciprocal recording layer laminate of mainly In-P layer(s) and mainly Zn-Te layer(s).

ADVANTAGE - Phase transition rate (recording sensitivity, erasing sensitivity) is greatly improved, and laser power can be lowered. Temp. of laser irradiated part is suppressed and thermal damage avoided.

In an example, Zn-Te layer (200 Angstroms thick), In-P layer (200 Angstroms thick), Zn-Te layer (200 Angstroms thick), In-P layer (200 Angstroms thick), Zn-Te layer (200 Angstroms thick), In-P (200 Angstroms thick) and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heat resistant protecting layer (1000 Angstroms thick) were successively RF magnetron sputtered on 1.2mm thick heat resistant glass (Ba-B silicate glass) disc substrate. Mutual diffusion between each Zn-Te and In-P are accelerated by heat treating at 450 deg.C for 1 hour. Information was recorded by 8mW x 100 n.sec. and be erased by 5mW x 100 n.sec.. @ (4pp Dwg.No.1/2)@

**TITLE-TERMS:** INFORMATION RECORD MEDIUM IMPROVE  
SENSITIVE RECIPROCAL LAYER LAMINATE  
INDIUM PHOSPHORUS ZINC TELLURIUM

**DERWENT-CLASS:** G06 L03 M13 P75 T03 W04

**CPI-CODES:** G06-C06; G06-D07; G06-F04; L03-G04B;  
M13-G;

**EPI-CODES:** T03-B01B;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1991-110817

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** 1991-194866